

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-100449

(43)Date of publication of application : 09.05.1987

(51)Int.Cl. C03C 3/064
C03C 3/074
C03C 3/14
C03C 3/23

(21)Application number : 60-238189

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 24.10.1985

(72)Inventor : NAKAHARA MUNEO
HIRANO KAZUO
INOUE SATOSHI
NAGAMINE IZUMI

(54) OPTICAL GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled glass having a high refractive index and a low dispersibility and a low transition temp. and improved properties of an anti- devitrification and a heat-forming property by incorporating B₂O₃, La₂O₃, ZnO, Sb₂O₃ and Li₂O to the titled glass as an essential component, and in the prescribed weight ratio.

CONSTITUTION: The oxides of various metal elements namely 10W45%, B₂O₃, 0W35% SiO₂ (20W55% B₂O₃+SiO₂), 5W50% La₂O₃, 1W40% ZnO, 2W20% Sb₂O₃, 0.1W12% Li₂O, 0W10% each Na₂O, K₂O, Bi₂O₃, 0W20% each MgO, Y₂O₃, WO₃, TiO₂, GeO₂ or In₂O₃, 0W25% each CaO, SrO, Ga₂O₃, or Ta₂O₅, 0W40% BaO, 0W35% each PbO or Gd₂O₃, 0W15% Al₂O₃ or HfO₂, 0W13% ZrO₂, 0W30% Nb₂O₅, 0W3% SnO₂ and 0W1% As₂O₃ by wt. and a total 0W10wt% substd. fluorides (expressed in terms of F) are incorporated to the titled glass. The obtd. titled glass has about 1.64W1.88 refractive index and about 31W55 Abbe number.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-100449

⑬ Int. Cl.⁴

C 03 C 3/064
3/074
3/14
3/23

識別記号

庁内整理番号

6674-4G
6674-4G
6674-4G
6674-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光学ガラス

⑯ 特 願 昭60-238189

⑰ 出 願 昭60(1985)10月24日

⑱ 発 明 者 中 原 宗 雄 横浜市港南区東永谷3-30-14
⑱ 発 明 者 平 野 和 夫 横浜市神奈川区西寺尾4-17-16
⑱ 発 明 者 井 上 敏 相模原市上溝3125-13
⑱ 発 明 者 長 嶺 泉 相模原市東橋本2-19-25
⑲ 出 願 人 株式会社 オハラ 相模原市小山1丁目15番30号

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量%で、 B_2O_3 10~45%、 SiO_2 0~35%、ただし、 $B_2O_3 + SiO_2$ 20~55%、 La_2O_3 5~50%、 ZnO 1~40%、 Sb_2O_3 2~20%、 Li_2O 0.1~12%、 Mn_2O 0~10%、 K_2O 0~10%、 MxO 0~20%、 CaO 0~25%、 SrO 0~25%、 BaO 0~40%、 PbO 0~35%、 Al_2O_3 0~15%、 Ga_2O_3 0~25%、 Y_2O_3 0~20%、 Gd_2O_3 0~35%、 ZrO_2 0~13%、 Nb_2O_5 0~30%、 Ta_2O_5 0~25%、 WO_3 0~20%、 TiO_2 0~20%、 GeO_2 0~20%、 HfO_2 0~15%、 In_2O_3 0~20%、 Bi_2O_3 0~10%、 SnO_2 0~3%、 As_2O_3 0~1%および上記各金属元素の1種または2種以上の酸化物の1部または全部と置換した弗化物のFとしての合計 0~10%を含有することを特徴とする光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、基本的に $B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO -$

$Li_2O - Sb_2O_3$ 系からなり、屈折率が約1.84~1.88、アッペ数が約31~55の範囲の光学恒数を有し、かつ、熱間成形性と耐失透性に優れた光学ガラスに関する。

(従来技術)

従来から、上記光学恒数を有する光学ガラスとしては、 B_2O_3 および La_2O_3 を主成分とした種々のガラスが知られている。たとえば、 $B_2O_3 - La_2O_3 - Gd_2O_3 - Ta_2O_5$ -2価金属酸化物系、 $B_2O_3 - La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - Ta_2O_5$ 系および $B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO - ZrO_2 - TiO_2 - SrO$ および/または BaO 系のガラスが、それぞれ、特開昭48-23808号、同50-14712号および同55-121825号等の各公報において提案されている。

しかし、これらのガラスは、いずれも、有害物質の排除や耐失透性の改善等に重点がおかれているだけであり、熱間成形性の改善については配慮がまったくなされていない。また、上記のガラスは、全般に転移温度(以下、 T_g という)が高く、このため、アルカリ金属酸化物や弗化物等の低融

化成分を通常的手段で適宜加えてガラスの T_g を下げようとする失透しやすくなり、この傾向は、高屈折低分散性の優れたものほど現われやすい。

一般に、 T_g の値は、ガラスの熱間成形性の容易度を左右する大きな要因となっているが、軟化ガラスをプレス成形する場合、プレス金型は、ガラスの T_g 近傍またはそれ以上の高温にさらされるため、ガラスの T_g が高いほどその表面が酸化や金属組織の変化を生じて、急速に劣化し、寿命が短くなりやすい。この問題点の解決手段として、金型の材質や構造等に関する技術も知られているが、これらは、経済的不利を伴ないやすい。

そこで、耐失透性を維持しつつ、低 T_g 特性を付与して熱間成形性を改善したガラスが要望されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、上記の実状にかんがみてなされたものであり、その目的は、屈折率(n_d)が約1.64~1.88、アッベ数(ν_d)が約31~55の範囲の光学恒数と耐失透性とを維持しつつ、低 T_g 特性

(3)

0~20%、 Bi_2O_3 0~10%、 ZnO_2 0~3%、 As_2O_3 0~1%および上記各金属元素の1種または2種以上の酸化物の1部または全部と置換した弗化物のFとしての合計 0~10%を含有させたところにある。

つぎに上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

本発明の光学ガラスにおいて、 B_2O_3 と SiO_2 成分は、ガラス形成成分として働くが、そのうち、 B_2O_3 成分の量が10%未満であるとガラスの失透傾向が増大し、また45%を超えると本発明の目的とする光学恒数を得難くなる。また、 SiO_2 成分の量が、35%を超えると分相や未溶解物を生じ易くなる。さらに B_2O_3 成分と SiO_2 成分の合計量は、ガラスの失透防止のため20%以上必要であるが、55%を超えると目的とする光学恒数を維持できなくなる。

La_2O_3 成分は、所期の光学恒数をガラスに与え、かつ、ガラスの耐失透性および化学的耐久性を向上させるに有効な成分であるが、5%未満では

(5)

を付与して熱間成形性を改善した新規な光学ガラスを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意試験研究を重ねた結果、 B_2O_3 - La_2O_3 系のガラスにおいて、 ZnO 、 Sb_2O_3 および Li_2O の3成分を共存させると意外にも所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持しつつ、一段と低い T_g を付与し得ることをみいだし、本発明をなすに至った。

本発明にかかる光学ガラスの組成の特徴は、特許請求の範囲に記載のとおり、重量%で、

B_2O_3 10~45%、 SiO_2 0~35%、ただし、 B_2O_3 + SiO_2 20~55%、 La_2O_3 5~50%、 ZnO 1~40%、 Sb_2O_3 2~20%、 Li_2O 0.1~12%、 Na_2O 0~10%、 K_2O 0~10%、 MgO 0~20%、 CaO 0~25%、 SrO 0~25%、 BaO 0~40%、 PbO 0~35%、 Al_2O_3 0~15%、 Ga_2O_3 0~25%、 Y_2O_3 0~20%、 Gd_2O_3 0~35%、 ZrO_2 0~13%、 Nb_2O_5 0~30%、 Ta_2O_5 0~25%、 WO_3 0~20%、 TiO_2 0~20%、 GeO_2 0~20%、 HfO_2 0~15%、 Ir_2O_3

(4)

本発明の目的とする光学恒数を得難くなり、また50%を超えるとガラスの失透傾向が増大する。

ZnO 、 Sb_2O_3 および Li_2O の各成分は、前述のとおり、併用することにより所望の光学恒数と優れた耐失透性とを維持しつつ、ガラスの T_g を著しく降下し得ることがみいだされた重要な成分である。これらのうち、 ZnO 成分は、ガラスの液相温度を降下させるに有効であるが、その量が1%未満ではこれらの効果が十分でなく、また40%を超えると失透傾向が増大する。また、 Sb_2O_3 成分は、ガラスの失透を防止しつつ、 T_g を降下させる効果があり、比較的多量にガラス中に導入し得ることがみいだされた成分であるが、その量が2%未満では T_g を降下させる効果が十分でなく、また20%を超えると失透傾向が増大する。さらに Li_2O 成分は少量の使用でガラスの T_g を降下させ、かつ、ガラスの溶融を促進する効果があるが、その量が0.1%未満ではこれらの効果が十分でなく、また12%を超えるとガラスの化学的耐久性が劣化する。

(6)

下記の成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの溶解性の改善、光学恒数の調整、耐失透性または化学的耐久性の改善等のため、必要に応じ添加することができる。

すなわち、 Na_2O および K_2O 成分は、ガラスの溶解性を改善するとともに T_g を降下させる効果があるが、これらの量が、いずれも、10%を超えると耐失透性や化学的耐久性が劣化する。

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO および PbO の各成分は、光学恒数を調整し、ガラスの耐失透性や均質性を向上させる効果があるが、これらの成分のうち、 MgO および CaO は、それぞれ、20%および25%を超えるとガラスの失透傾向が増大し、また、 SrO 、 BaO および PbO は、それぞれ、25%、40%および35%を超えるとガラスの化学的耐久性が悪化する。

Al_2O_3 および Ga_2O_3 成分は、ガラスの粘性および光学恒数の調整、化学的耐久性の改善に有効であるが、これらの量が、それぞれ、15%および25%を超えるとガラスの失透傾向が増大したり、粘

(7)

溶解ガラスの粘性を小さくする効果があるが、その量が20%を超えるとガラスの着色傾向が増大する。

TiO_2 成分は、光学恒数の調整および化学的耐久性を改善するに有効であるが、その量が20%を超えるとガラスの失透傾向が増大するばかりでなくガラスの着色傾向が増大する。

GeO_2 成分は、 B_2O_3 または SiO_2 成分の一部を置換することにより、ガラスの屈折率を高めるに有効であるが、その量が20%を超えると失透傾向が増大する。

HfO_2 成分は、ガラスの屈折率を高め、化学的耐久性と耐失透性を改善するに有効であるが、その量が15%を超えると逆に失透傾向が増大する。

In_2O_3 および Bi_2O_3 成分は、ガラスの屈折率を高め、かつ、耐失透性を改善するに有効であるが、これらの量が、それぞれ、20%および10%を超えるとガラスが着色したり、失透傾向が増大したりする。

SnO_2 成分は、ガラスの化学的耐久性を向上する

(8)

性が高くなり過ぎたりする。

Y_2O_3 および Gd_2O_3 成分は、 La_2O_3 成分と同様の効果を有するが、これらの量が、それぞれ、20%および35%を超えるとガラスの失透傾向が増大する。なお本発明のガラスにおいて、高度の高屈折低分散性を得る場合には、ガラスの失透傾向を抑制するために Y_2O_3 および/または Gd_2O_3 成分を含量で1%以上含有させることが好ましい。

ZrO_2 成分は、ガラスの屈折率を高め、化学的耐久性を向上するに有効であるが、その量が13%を超えるとガラスの失透傾向が増大する。

Nb_2O_5 および Ta_2O_5 成分は、ガラスの屈折率を高め、フッ素数を調整し、耐失透性および化学的耐久性を改善するに有効であるが、これらの量が、それぞれ、30%および25%を超えるとガラスが着色したり、逆に耐失透性が悪化したりする。なお、本発明のガラスの屈折率を高めるためには、上記 ZrO_2 、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 成分の1種または2種以上を含量で1~30%含有させることが好ましい。

WO_3 成分は、屈折率を高め、失透傾向を抑制し、

(9)

に有効であるが、3%を超えると、失透傾向が増大する。

As_2O_3 成分は、ガラスの脱泡剤として用いるが、その量は1%以下で十分である。

F 成分は、ガラスに低分散性を付与し、またガラスの低粘性化を図るに有効であるが、上記金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のFとしての合計量が10%を超えるとガラスを溶解する際に、弗素成分の揮発が多くなり均質なガラスを得難くなる。

(実施例)

つぎに本発明にかかる B_2O_3 - La_2O_3 - ZnO - Sb_2O_3 - Li_2O 系の光学ガラスの実施組成例 (No. 1~No. 33) とこれとほぼ同等の光学恒数を有する公知のガラスの比較組成例 (No. I~No. IV) を、これらのガラスの光学恒数 (n_d 、 ν_d) および転移温度 (T_g) とともに表-1に示す。

(以下空白)

(10)

表-1

	1	2	3	4	5	1	6	7	8	9	10	11	12
B ₂ O ₃	24	25	17	16.5	30	20	25	33	27.5	40	20	18	16
SiO ₂	25	8	30	24	12	20	8	6	1.5	5	17	12	15
La ₂ O ₃	20.5	26	22	22	30.5	18.5	23	24	30	28	24	21.5	24
ZnO	14	15	10	11	2		10	2	11	10	12	11.5	18
Sb ₂ O ₃	2.5	3.8	5	3.5	5		2.5	3	3.5	10	2.5	2.5	10
Li ₂ O	8	0.2	5	10	4		0.5	1	1.5	1	2	1.5	2
Y ₂ O ₃								6					
Gd ₂ O ₃								10		1			
ZrO ₂		3	4		3	5		2					
Nb ₂ O ₅	3		7	5.5			2.5			2	2.5		
Ta ₂ O ₅		8								2			
その他	MgO 5 K ₂ O 5 Al ₂ O ₃ 5 3			WO ₃ 7.5	CaO 10 WO ₃ 3.5	CaO 15.5 BaO 15 PbO 8	WO ₃ 1.5 CaF ₂ 10 LaF ₃ 17 (F=9.8)	CaO 10 CaF ₂ 3 (F=1.48)	GeO ₂ 15 HfO ₂ 10	SnO ₂ 1	CaO 20	BaO 35	MgO 15
n _d	1.6535	1.6715	1.6787	1.6874	1.6903	1.6953	1.6908	1.6985	1.7001	1.7024	1.7044	1.7088	1.7140
ν _d	52.7	47.6	46.0	45.7	49.2	50.0	54.2	54.2	52.8	46.2	49.7	47.8	45.8
T _g (°C)	510	510	520	480	560	638	540	570	575	570	540	560	515

(11)

	13	14	15	16	17	18	11	19	20	21	22	23
B ₂ O ₃	24.5	17	25	30	25	27.3	35	29.5	25	18	27	21
SiO ₂	5.5	10	5	5	2	2		1	5	8	2	1.5
La ₂ O ₃	18	20	27	39	20	26	50	30.5	25	22	34	26.4
ZnO	10	24	35	20	14	7	5	12	10	20	8	23
Sb ₂ O ₃	2	4	2.5	5	3.5	2.5		2.5	15	5	6	3
Li ₂ O	0.5	4	1.5	1	0.5	0.7		0.5	1	0.8	0.5	0.1
Y ₂ O ₃	1.5							4			6.5	13
Gd ₂ O ₃	1.5				10	27	2	16.5	14	5		
ZrO ₂		4	4		3	1		3			1	
Nb ₂ O ₅											1	
Ta ₂ O ₅	12.5				2	1.5	8	0.5	5	20	3	8
その他	SrO 22 GeO ₂ 2	PbO ₂ 2 Al ₂ O ₃ 7			Ga ₂ O ₃ 20	Ga ₂ O ₃ 5				As ₂ O ₃ 0.2	Ln ₂ O ₃ 10	Na ₂ O 3
n _d	1.7258	1.7261	1.7391	1.7440	1.7453	1.7553	1.7588	1.7632	1.7673	1.7753	1.7804	1.7832
ν _d	48.2	47.5	45.1	49.6	47.3	50.5	50.0	48.8	42.1	41.8	43.8	45.2
T _g (°C)	570	490	490	570	575	600	655	595	565	570	595	580

(12)

(単位: 重量%)

	24	25	26	III	27	28	29	30	31	32	33	IV
B ₂ O ₃	23	19.5	24.5	30	18.5	21	21	18	18	25	18	25
SiO ₂	6	8	4.5		3.5	4	5	8	5	3	8.3	
La ₂ O ₃	35	10	43	40	25	25	34.5	20	15	20	30	40
ZnO	5	10.5	14	13	15.5	10	15	10	8	10	10.5	5
Sb ₂ O ₃	10	4.5	2.5		5.5	3	6.5	4	2.5	6	2.5	
Li ₂ O	0.5	1.5	0.5		0.5	0.5	1	1	1	0.3	0.7	
Y ₂ O ₃		3						2	1	8.7	2	
Gd ₂ O ₃	10.5				7.5	.5						5
ZrO ₂		5	2	5	0.5	6	9	3			4.5	5
Nb ₂ O ₅		11.5	4		2.5	7.5			7.5	25	6	15
Te ₂ O ₅	5	5			10	3		2	2	1	1.5	2.5
その他	Bi ₂ O ₃ 5	BaO 23.5	TiO ₂ 5	BaO 3 TiO ₂ 9	PbO 10	WO ₃ 15	Nb ₂ O ₅ 8	BaO 17 TiO ₂ 15	BaO 10 PbO 30		BaO 8 TiO ₂ 12	TiO ₂ 2.5
n _d	1.7805	1.7805	1.8136	1.8162	1.8199	1.8252	1.8278	1.8346	1.8385	1.8381	1.8748	1.8718
ν _d	41.7	39.7	40.0	38.0	38.0	36.5	38.7	31.7	31.5	34.0	31.0	35.8
T _g (°C)	585	570	570	625	570	580	560	570	480	590	600	640

(13)

表-1にみられるとおり、本発明の実施組成例のガラスは、所期の光学恒数を有し、しかも、T_gが従来公知の比較組成例のガラスよりも低く、その改善効果が著しい。

また本発明の実施組成例のガラスは、いずれも優れた耐失透性を有している。

本発明の実施組成例のガラスは、いずれも、酸化物、炭酸塩、硝酸塩および珪化物等の原料を所定の酸化物組成が得られるよう適宜選択混合して、白金坩堝等に投入し、これを約 1100 ~ 1400 °C で熔融し、十分な攪拌と泡切れを行なった後、適当な温度に下げて、プレス成形または鋳込み成形することにより容易に製造することができる。

(発明の効果)

上述のとおり、本発明の光学ガラスは、特定組成域の B₂O₃ - La₂O₃ - ZnO - Sb₂O₃ - Li₂O 系の組成であるため、屈折率 (n_d) が約 1.64 ~ 1.88、アッベ数 (ν_d) が約 31 ~ 55 の広範囲に及ぶ光学恒数と優れた耐失透性を有し、しかも、従来のガラスと比較して T_g が著しく低い。

(14)

したがって、本発明のガラスは、熱間成形性に優れ、金型の寿命を飛躍的に向上させることができるのできわめて有用である。

特許出願人 株式会社 オ ハ ラ

(15)